

FORMATION OF INSULATING FILM

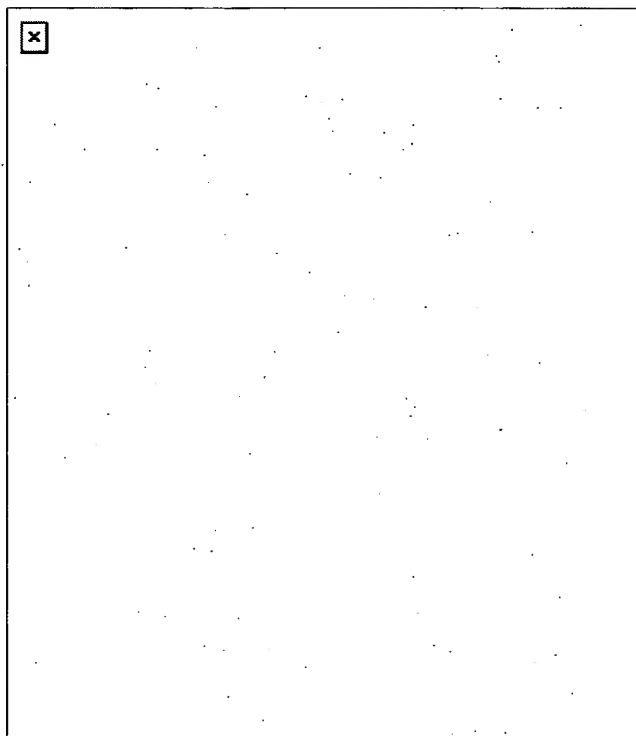
Patent number: JP1050429
Publication date: 1989-02-27
Inventor: YAMAZAKI SHUNPEI; others: 01
Applicant: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB.CO LTD
Classification:
- international: H01L21/318; H01L21/94
- european:
Application number: JP19870207525 19870820
Priority number(s):

[View INPADOC patent family](#)

Abstract of JP1050429

PURPOSE:To make it possible to form an interlayer insulating film having a flat and smooth surface, by forming a silicon oxide film of a specified thickness on a substrate or performing photochemical vapor phase reaction, and forming a film in the same reaction chamber by a plasma CVD method using a liquid reaction means.

CONSTITUTION:As a reacting gas, a silicide gas, e.g., methyl silane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), $(\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$, TOES ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) or the like, which is in a liquid state at room temperature or desirably at a temperature of 100 deg.C or less (atmospheric pressure), is used. At first, silicon oxide film 10 is formed on a substrate having irregular shape by an optical CVD method. The surface is uniformly covered along the irregular shape. Thereafter, high frequency power is applied between a mesh electrode 8 on a light transmitting window 5 and a substrate supporting body 2 from a power source 9. At this time, TOES/ N_2O is used as a reactive gas. Other conditions are made to be the same as in an optical CVD method. A silicon oxide film 11 is formed by a plasma CVD method. Thus, a film is selectively formed in the recess part, and the upper part is made flat.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-50429

⑬ Int. Cl.⁴H 01 L 21/318
21/94

識別記号

庁内整理番号

B-6708-5F
6708-5F

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 絶縁膜形成方法

⑯ 特 願 昭62-207525

⑰ 出 願 昭62(1987)8月20日

⑱ 発 明 者 山 崎 舜 平 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑲ 発 明 者 伊 藤 健 二 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社 半導体エネ ルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地

明 細 書

1. 発明の名称

絶縁膜形成方法

2. 特許請求の範囲

1. 凹凸段差を有する被形成面上に、紫外光源励起による光化学気相反応法または光化学気相反応法と液体状反応性気体を用いたプラズマCVD法とにより平坦またはなめらかな表面を有する絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とする絶縁膜形成方法。

2. 特許請求の範囲第1項において反応性気体として光化学気相反応法にはモノシランと亜酸化窒素とを用いて酸化珪素被膜を形成し、プラズマCVD法には、テトラエトキシシラン(TEOS)と亜酸化窒素又は酸素とを用いて酸化珪素被膜を積層して形成したことを特徴とした絶縁膜形成方法。

3. 特許請求の範囲第1項において、凹凸段差を有する被形成面のライン/スペースは共に1 μ m以下を有することを特徴とする絶縁膜

形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔イ〕発明の利用分野

本発明は光化学気相反応及びプラズマ化学気相反応により凹凸段差を有する被形成面上に平坦かつなめらかな表面を有する絶縁膜を減圧下で形成する方法を提供するものである。

〔ロ〕従来の技術

最近LSIの高集積化、大規模化に伴いICチップに占める配線の面積が増えている。

そのため、配線の多層化、パターン、配線巾の微細化がますます重要となりつつある。

配線や接続孔などのパターンの横方向寸法は、スケーリング則に従って、微細化するのに対し、電極配線や絶縁膜の厚さなど縦方向寸法は、配線抵抗、浮遊容量、絶縁耐圧や耐マイグレーション性など素子のスペックを満たす必要があり、横方向並みに微細化することは容易でない。

さらに配線や接続孔のパターンは微細化の為異方性の強いエッチングにより形成されるのでLS

1の 패턴の端面形状は急峻となる。

また、配線が多層となるため、当然LSIチップ表面の凹凸が激しくなる。このようなLSIチップ表面の凹凸は 패턴の加工精度の低下、配線の断線等信頼性の低下を招くことになる。

このような問題を解決する手段として、凹凸を有する被形成面上の層間絶縁膜の上表面を平坦化またはなめらかな表面にする技術が重要視されている。

この層間絶縁膜を作製する方法としては、従来の化学的气相反応（以下CVDという）による薄膜形成技術として熱CVD法が広く知られている。この熱CVD法は反応室内に導入した被膜形成用反応気体に熱エネルギーを加え、該気体を分解または活性化させ、被膜を形成するものであった。この場合、反応のためのエネルギー供給は熱のみであるため、その温度も高く、500～800℃の範囲で行われていた。

このため、高温に弱い半導体素子を作製することは不可能であり、次世代LSI素子として有望な

(3)

理想的な成膜法である。

この光CVD法で形成する時は下地の凹凸にきわめて忠実に形成させることができることが判明した。しかしそれは形成被膜の上表面にもそのまま凹凸が残ることを意味する。上述のような作製方法により形成される絶縁膜を平坦化する方法としては有機シリコン化合物の液体を凹凸形状を有する基板上にスピン法により塗布し、加熱処理を施しガラス化する方法が行われている。これら平坦な表面をもつ層間絶縁膜を形成する方法はいずれも、絶縁膜を形成する工程と平坦化する工程とに分かれており、工程を増やし、同一製造装置内での作製は可能であり、コスト高につながっていた。

〔ハ〕本発明の目的

本発明はこれら従来の問題点を解決するものであり急峻な段差をもつ被形成面上に平坦なまたはなめらかな表面（上側配線の微細パターンニングを行いうる程度になめらかに連続した凹凸か又は平坦面を有することを以下平坦な表面という。）を

(5)

低温で被膜を形成する技術が求められていた。

またより低温で被膜を形成する方法としてモノシランを用いるプラズマCVD法が知られている。この場合は反応室内に導入した反応性気体に外部より高周波電力を印加し、該気体を分解、活性化せしめ、加熱された基板上に被膜を形成するものである。この場合、加熱温度は200～400℃の範囲であるが、プラズマという高エネルギー状態をとるため、分解、活性化された反応種が被膜形成面上をたたき、損傷を与えてしまう。また凸部の上部に「ひさし」を作り結果として凹部を巣（ミクロな隙間）、カスプを残存させてしまうという欠点を有していた。この場合も熱CVDのときと同様にGaAs等の化合物半導体には使用不可能であった。

一方、最近、これらの問題を解決する技術として光CVD法がある。この方法は反応性気体に対して、光エネルギーを与えて分解、活性化させて、基板上に被膜を形成するものであり、熱CVD法のように高温にする必要がなく、またプラズマCVD法のように物理的に下地物質にダメージを与えず、

(4)

もつ層間絶縁膜を形成することを目的としている。
〔本発明の構成〕

本発明は紫外光源による光化学気相反応を伴って、珪化物気体及び酸化性気体を分解または活性化せしめ気相反応を起こし、基板上的被形成面上に酸化珪素被膜を所定の膜厚に形成するか、または光化学気相反応を行った後、液体状反応手段を用いたプラズマCVD法にて、同一反応室内膜形成を施すことを特徴とするものである。

さらに必要に応じてこれらの工程を繰り返し急峻な凹凸段差のない絶縁膜を形成するものである。

すなわち、絶縁膜形成した後、被処理基板へ出すことなく、急峻な凹凸段差のない酸化珪素絶縁膜を形成する方法を提供するものであります。

以下に実験例を示し、本発明に示された酸化珪素被膜の作製方法を示す。

実験例1

第2図に本実験で用いた酸化珪素被膜形成用装置の概略図を示す。

図面において、反応室(1)内の紫外光源室(4)内に

(6)

は複数の紫外光源(6)が設置されており、前記紫外光源室(4)は反応室(1)の圧力とほぼ等しくなるように調整されている。また被膜形成用基板(3)は基板加熱用ヒータを兼ねた基板支持体(2)により反応室(1)内に被膜形成面を下向きになるように設置されている。本装置では成膜時に発生するフレーク等のゴミが基板に付着しないようにデポジションアップ方式を採用した。

また反応性気体のうち、珪化物気体及び酸化物気体は配管内でMIXされガスノズル(7)より反応室内へ導入し基板(3)近くで混合するようになっている。光化学気相反応を行う紫外光源(6)より照射される紫外光は透過窓(5)を通して反応性気体に照射される直接励起法を採用した。また、透過窓(5)上に被膜が形成されることを防止するための低蒸気圧のオイルをコートせずに反応を行った。特に本発明の場合、酸化珪素膜を作製するため、透過窓上に被膜が形成されても紫外光は十分透過するため、特にその必要はなかった。

さらに、紫外光透過窓(5)の上は、エッチング

(7)

単結晶珪素半導体基板上に形成し、エリブソメータにて膜厚と屈折率の測定を行った。 SiH_4 と N_2O の反応は例えば紫外光源として低圧水銀ランプの185nmと254nmの共鳴線を使うと光子エネルギーはそれぞれ6.0eV(153Kcal/mol)4.9eV(112.5Kcal/mol)であり反応性気体分子に吸収が起こり得れば原子間結合エネルギーを切ることは容易である。

各原子結合エネルギーを以下に示す。

| | |
|-------|---------------|
| Si—H | 74.6 Kcal/mol |
| Si—Si | 76 Kcal/mol |
| H—N | 86 Kcal/mol |
| H—H | 104 Kcal/mol |
| Si—N | 105 Kcal/mol |
| O—O | 119 Kcal/mol |
| N—O | 149 Kcal/mol |
| Si—O | 192 Kcal/mol |
| N—N | 227 Kcal/mol |

SiH_4 分子の光吸収端は185nmより短波長側にピークをもっているが若干の光吸収は行われていると考える。

(9)

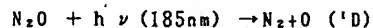
用のメッシュ電極(8)が載せられている。このメッシュ電極(8)には、基板支持体(2)との間に電源(9)により高周波電力を印加可能なように構成されており、必要に応じてメッシュ電極(8)と基板支持体(2)間に電力及びバイアス電圧を加え透過窓(5)のエッチング、被処理基板(3)のエッチバックが同一反応室内にて行なえる構成となっている。

本装置を用いて、第1図(A)に示すような凹凸を有する基板に反応圧力1500Pa~7000Pa、(11~53Torr)基板温度200℃~450℃、投入紫外光源電力は10KHz~15MHz例えば13.56MHzとした。かくすると50Hzの商用周波数の電源を用いて185nmの光を発光させる場合の2~5倍に強く発光せう。50KHz、200W~300Wの条件下にて反応性気体としてモノシランと亜酸化窒素との割合を変化させて酸化珪素被膜を形成した。

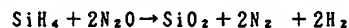
光化学気相反応の場合、酸化性気体はその活性化される割合が高い為、モノシランに対して N_2O の比を0.005から~0.05の範囲で若干過剰に加え

(8)

一方 N_2O の光分解反応は次の過程が考えられる。



活性化された $\text{O} (^1\text{D})$ が SiH_4 分子にアタックすると結合が弱いSi—Hは解離され、酸素ラジカルと置換されSi—O結合が形成される。光化学反応のみでせまいくをさせることができる $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 比を0.005から0.05の範囲での酸素珪素被膜の屈折率赤外吸収から次の反応が考えられる。



ヒドラジン、アンモニアの生成も考えられるが本分析結果からは考えにくいといえる。

第3図は反応圧力に対する成膜速度の関係を示している。ガス組成比としては $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 比0.01基板温度400℃、投入紫外光源電力13.56MHz、300Wの成膜条件下で行った。

反応圧力を上げていくにしたがって単位時間当たりに気相中に存在する原料(反応)ガスが増加し、成膜に寄与する活性種が増え、成膜速度は増加するが20~25torr付近にピークを持ち、それ以上の領域では活性種が他分子と衝突する回数が増

(10)

え成膜に寄与しない(例えば2次生成物になる等)ことにより成膜速度が低下することも予想される。

すなわち反応圧力に於いては最適領域が存在することが考えられる。

本発明における被膜形成用基板表面の凹凸即ちライン/スペース(アルミ配線のある凸部/アルミ配線間)をそれぞれ $1\mu\text{m}$ 以下を対象としている。すると光化学反応と同時に熱化学反応がおきる。 $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ の反応、 $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ の反応、 $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{N}_2\text{O}$ の反応は凸部の上端部にひさしができいわゆる光化学反応に伴う表面泳動のみを用いていないため実用上あまり好ましくなかった。そして光化学反応のみで被膜形成が行われる反応特に $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ の反応が理想的である。

第4図はプラズマCVD法において高周波電力密度を可変した時の成膜速度を示している。

反応性気体としては室温好ましくは 100°C 以下の温度(大気圧)で液体状になっている珪化物気体を用いた。その例としてはメチルシラン($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)、 $\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{TEOS}(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ 、 $\text{TMSO}(\text{Si}$

$(\text{OCH}_3)_4$)その他の有機シランが好ましい。

反応圧力は 0.4torr 、基板温度は 200°C でありパブリック用キャリアガスの亜酸化窒素流量は 100SCCM である。

この可変範囲内では高周波電力密度に対しリニアな増加傾向を示している。

即ちTEOSの供給律速にはなっていない。

TEOSは普通 600°C 以下では熱分解しないので反応空間に導入される際、液体状もしくは粘性の高いガス状態で基板表面、あるいは気相中に存在することから基板温度が低く高周波電力密度が小さい条件下では良好なステップカバレッジ性を有するが反面、絶縁耐圧が小さく $1 \times 10^4\text{V/cm}$ 程度しか得られない。それは膜中に $-\text{OH}$ 基やCが膜中に残っているためと推定される。

一方、基板温度が高く高周波電力密度が大きい条件下ではステップカバレッジ性は若干低下するが、膜質は改善される。しかし、A ℓ 上にヒロックの発生が多くなり問題となる。

以上から基板温度と高周波電力密度の2つのパ

00

ラメータに最適な条件が存在することが考えられる。

ある反応圧力において基板温度はあまり上げず液体状の反応性気体特有の特徴である粘性流動を促進させ膜質は高周波電力と基板にバイアス電力を加えることで安定化がはかれることが判明した。

尚、ここでキャリアガスとして用いた亜酸化窒素は形成される酸化珪素被膜の酸素供給源でもある。

第5図はプラズマCVD法において、亜酸化窒素の流量を可変した時の成膜速度を示している。

反応圧力は 0.4torr 、基板温度は 200°C であり、高周波電力密度は 0.35W/cm^2 ある。亜酸化窒素の流量を5倍に増加しても成膜速度は15%程度しか増加しない。すなわち、TEOSの分解によって酸化珪素膜形成に必要な酸素は十分供給されており、亜酸化窒素の分解による酸素ラジカルは成膜に大きく寄与しないと考えられる。

このような光CVD法にて、第1図(A)に示すような凹凸形状(凹部の巾は $1\mu\text{m}$ 以内、更に

02

凸部の巾も $1\mu\text{m}$ 以内とした)を有する基板上に光CVD法により酸化珪素被膜を前述の条件で約 5000\AA 程度形成した。すると絶縁耐圧は 100V 以上を有していた。

この図面での基板上の凸部(アルミニウム配線)は、高さ $1\mu\text{m}$ 程度巾 $0.8\mu\text{m}$ の形状を有していた。この基板上にまず光CVD法にて酸化珪素被膜(0)を形成したので、この凹凸形状にそって均一におおふことができた。(第1図(B))

この後反応室内の圧力を 10Pa に調整し、前述の透過窓(5)上のメッシュ電極(8)と基板支持体(2)の間に電源(9)により高周波電力例えば 13.56MHz の電力を 80W 印加した。反応性気体はTEOS/ N_2O としパブリック用 N_2O 流量は 100SCCM とした。その他の条件は光CVDと同様とし、プラズマCVD法にて、酸化珪素被膜(0)を約 $1.5\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ 形成した(第1図(C))このプラズマCVD法による酸化珪素形成は液体状の反応性気体を用いるため凹部に選択的に膜形成がなされる。そのためこれらの上端部は平坦になる。また絶縁耐

03

04

圧は光CVDに比べておとるが、成膜速度が $0.3 \sim 1 \mu\text{m}/\text{分}$ と速く、生産性に富む。かくして同一反応炉を用い絶縁耐圧と下地材料との反応防止用に光CVD法での酸化膜を用い、さらに上表面の平坦化には液体状気体を用いたプラズマCVD法を採用した。かくして多層配線用層間絶縁膜を得ることができた。

第1図(C)のように凹凸をおおって酸化珪素被膜を厚く形成した後、これら全体を反応室内の反応性ガスを排気して除去した後、エッチング用気体であるハロゲン化合物気体例えば SF_6 、 CF_4 、 CF_3H 等を反応室内に導入し、圧力を 10Pa に調整して、メッシュ電極(8)と基板支持体(2)間に電力を印加しプラズマ放電を起こし、形成された被膜(1)のエッチングを行い凹凸段差の急峻な部分をなくしてもよい。この時、同時にメッシュ電極(8)と基板支持体(2)の間にバイアス電圧を加えるとエッチングにより凹凸段差の形状をコントロールすることができた。すなわち基板側に負のバイアス電圧を加えると凹凸段差がよりなめらかにす

ることができた。

このようにして同一装置、同一反応室にて急峻な段差のない層間絶縁膜を作製することができた。また、エッチング処理時に、同時に反応室内壁及び透過光窓(5)上についた被膜を除去することができ、装置をクリーニングのために停止することも必要がなく生産性向上につながった。

実施例2

第1図(A)に示す基板上に実施例1と全く同じ条件下にて、光CVD法にて酸化珪素被膜を約 1500\AA 形成した後、反応室内の反応性気体を入れかえた。その後さらに反応性気体を入れかえ、同様の条件にて再度プラズマCVD法にて $0.3 \mu\text{m}$ の酸化珪素被膜を形成する。このようなサイクルを複数回繰り返して実施例1と同様な急峻な凹凸段差のない層間絶縁膜を形成することができた。

理想的な層間絶縁膜の積層構造としては光CVD膜/プラズマCVD膜/光CVD膜となる。

尚層間絶縁膜として重要な耐圧を1層目の光CVD膜でもたせることは十分可能である。

05

06

参考までに光CVD膜の耐圧は $5\text{MV}/\text{cm}$ 以上である。

以上の実施例において絶縁膜として酸化珪素被膜を開示したがその他の絶縁膜、窒化珪素膜、PSG(リンガラス)、BPSG(ホウ素、リンガラス)、アルミナ膜でも応用可能である。

(ホ) 効果

以上示したように、本発明は従来用いられていた条件とは明らかに異なった条件下にて高速で、しかも高品質の酸化珪素被膜の形成方法であり、LSI、超LSI等を使用される層間絶縁膜にも光CVD法にて形成された被膜で始めて使用可能となった。

本発明の方法において絶縁耐圧が高くアルミニウム等の下地材料と反応をしない酸化珪素被膜を先ず光CVD法で形成し、その後平坦な表面を有せしめるために液体状の反応性気体を用い、耐圧は小さくとも平坦なまたは滑らかな表面を有する絶縁膜をプラズマCVD法で形成している。

かくしてそれぞれの成膜方法の欠点を互いにおき

ない合わせるにより初めてサブミクロンレベルのULSIへの工業化が可能になった。

本発明方法により、急峻な凹凸段差を有する被形成面上に平坦な表面を有する層間絶縁膜を同一の装置の同一反応室内で行なえることができ、装置コスト製造コストを下げる事ができた。

また、エッチバック工程時に反応室内壁及び透過光窓のエッチングも同時に行なえるという特徴を持つ。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の層間絶縁膜作製の工程を示す。

第2図は本発明にて用いた装置の概略図を示す。

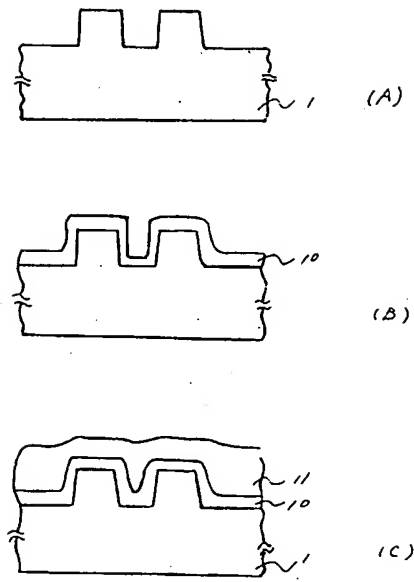
第3図は光CVD法による酸化珪素被膜の反応圧力に対する成膜速度の関係を示す。

第4図はプラズマCVD法による酸化珪素被膜の高周波電力密度に対する成膜速度の関係を示す。

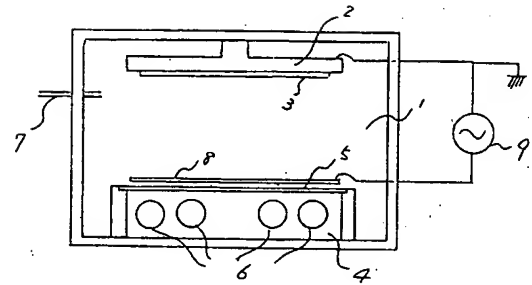
第5図はプラズマCVD法による亜鉛化窒素流量に対する成膜速度の関係を示す。

07

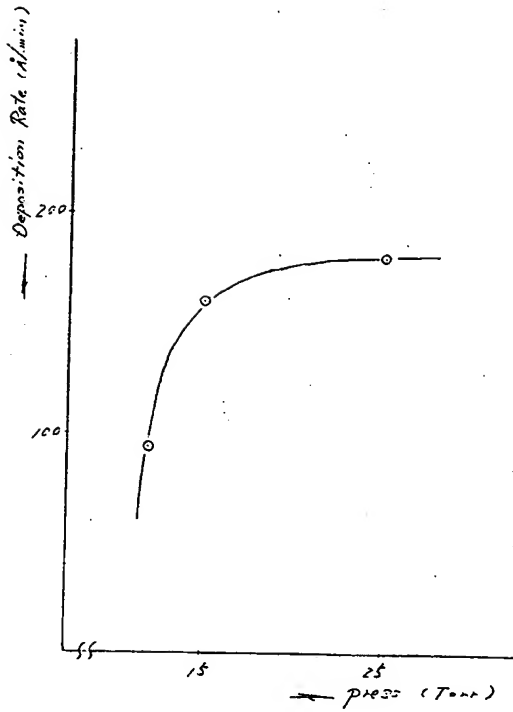
08



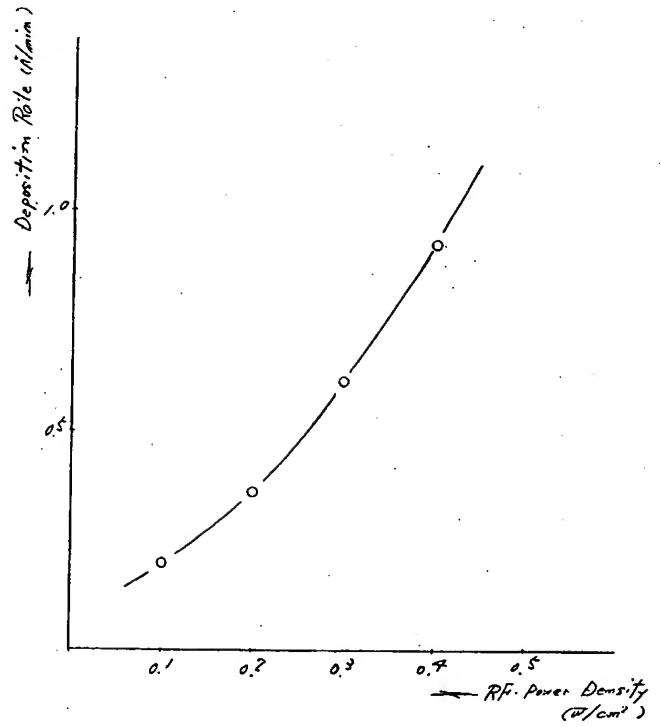
第 1 図



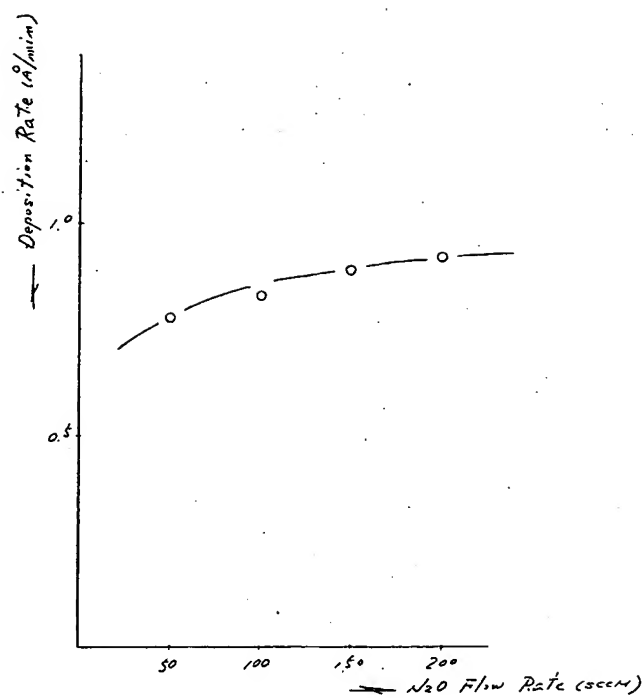
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

THIS PAGE BLANK (USPTO)